**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09D 133/08, 167/02, 175/06 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/02590

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1992 (20.02.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01379

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 1991 (24.07.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 24 204.8 31. Juli 1990 (31.07.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Grevener Straße 389, D-4400 Münster (DE). JUNG, Werner, Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstraße 82, D-4715 Ascheberg (DE). BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstraße 41, D-4400 Münster (DE).

(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
*Mit internationalem Recherchenbericht*
*Mit geänderten Ansprüchen.*

(54) Title: COATING COMPOUNDS BASED ON POLYCONDENSATION AND POLYADDITION PRODUCTS CONTAINING HYDROXYL GROUPS, AND THE USE OF SUCH COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: ÜBERZUGSMITTEL AUF DER BASIS HYDROXYLGRUPPEN ENTHALTENDER POLYKONDENSATIONS- UND POLYADDITIONSPRODUKTE SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention concerns coating compounds based on binders containing hydroxyl groups and cross-linking agents containing isocyanate groups, characterized in that I) the binder consists of A1) 5-80 % by wt. of at least one polyester or alkyd resin with a hydroxyl number of 0-200 mg KOH/g and an acid number of 0-200 mg KOH/g, A2) 95-20 % by wt. of at least one polyacrylate with a hydroxyl number of 30-250 mg KOH/g and an acid number of 0-50 mg KOH/g, the sum of the proportions of components A1 and A2 being 100 % by wt. and II) the binder is made from 1) at least one polycondensation resin whose acid component includes 5-100 mole % of cycloaliphatic polycarboxylic acids and/or esterifiable derivatives of such acids, 2) at least one polyacrylate produced at least partly in the presence of the polycondensation resin obtained in the first process step and 3) optionally at least one other polyaddition and/or polycondensation resin.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Überzugsmittel auf der Basis hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel und isocyanatgruppenhaltiger Vernetzer, dadurch gekennzeichnet, daß I) das Bindemittel aus A1) 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyesters bzw. Alkydharzes mit einer OH-Zahl von 0 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 200 mg KOH/g, A2) 95 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylats mit einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 50 mg KOH/g, wobei die Summe der Gewichtsanteils der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt und II) das Bindemittel erhältlich ist aus 1) mindestens einem Polykondensationsharz, dessen Säurekomponente zu 5 bis 100 Mol-% aus cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähigen Derivaten besteht, 2) mindestens einem Polyacrylat, das zumindest teilweise in Gegenwart des im ersten Verfahrensschritt erhaltenen Polykondensationsharzes hergestellt worden ist und 3) ggf. mindestens einem weiteren Polyadditions- und/oder Polykondensationsharz.

BNSDOCID: <WO 9202590A1 ! >

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | IT | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SU+ | Soviet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

**+ Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.**

BNSDOCID: <WO_____9202590A1_I_>

# Überzugsmittel auf der Basis Hydroxylgruppen enthaltender Polykondensations- und Polyadditionsprodukte sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Überzugsmittel auf der Basis Hydroxylgruppen enthaltendener Polykondensations- und Polyadditionsprodukte, enthaltend

A) eine hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) als Bindemittel,
B) mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzer,
C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
D) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe,

bei dem die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen enthalten sind, daß das Verhältnis der Anzahl der freien OH-Gruppen der Komponente (A) zur Anzahl der Isocyanatgruppen der Komponente (B) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt.

Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie die Verwendung der Überzugsmittel in der Autoreparaturlackierung, insbesondere als Klarlack.

Überzugsmittel auf der Basis einer Kombination aus einem Polykondensationsharz und einem Polyadditionsharz sind bekannt.
So werden in der DE-PS 2806497 Klarlacke für

Mehrschichtlackierungen beschrieben, die als Bindemittel eine Mischung aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyester und einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharz enthalten. Als Vernetzer enthalten die Klarlacke ein Aminoplastharz. Durch die Verwendung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyolen bei der Herstellung der Polyester werden Klarlacke erhalten, die im Vergleich zu Klarlacken auf der Basis von aromatischen Bausteinen enthaltender Bindemittel eine verbesserte Witterungsbeständigkeit aufweisen. Diese in der DE-PS 28 06 497 beschriebenen Klarlacke sind allerdings hinsichtlich des Trocknungsverhaltens und der Verarbeitbarkeit verbesserungsbedürftig.

Außerdem ist aus zahlreichen Produktinformationen über Cyclohexandicarbonsäure der Firma Eastman Kodak Company bekannt, daß der Einsatz von Cyclohexandicarbonsäure als Säurekomponente in Polyestern, die als Bindemittel in Lacken eingesetzt werden, eine gute Glanz- und Rißbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen zur Folge hat. Überzugsmittel auf der Basis von Cyclohexandicarbonsäure enthaltenden Polyestern weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie zwar ein gutes Trocknungsverhalten zeigen, gleichzeitig aber nur eine sehr begrenzte Topfzeit, d. h. Zeit der Verarbeitkeit, zeigen.

Weiterhin sind aus der Produktinformation Desmophen® A 365 der Firma Bayer AG lufttrocknende Autoreparaturlacke bekannt, die als Bindemittel ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel (Desmophen® A 365) und als Vernetzer Polyisocyanate, wie z.B. Desmodur® N 3390 und Desmodur® N 75, enthalten. Die erhaltenen Beschichtungen zeichnen sich durch eine gute Glanzhaltung sowie durch hohe Licht- und Kreidungsbeständigkeit aus. Nachteilig ist jedoch die viel zu kurze Topfzeit der

BNSDOCID: <WO_____9202590A1_I_>

Überzugsmassen.
Weiterhin sind aus der DE-OS 38 06 641 Überzugsmassen bekannt, die als Bindemittel eine Mischung aus einem carboxylgruppenhaltigen Polyester und einem carboxylgruppenhaltigen Acrylatharz enthalten. Als Vernetzer werden in diesen Überzugsmassen Epoxidharze eingesetzt.

Schließlich ist es bekannt, die Verträglichkeit der einzelnen Komponenten von Bindemittelmischungen dadurch zu verbessern, daß der Aufbau der einen Komponente in Gegenwart der anderen Komponente durchgeführt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Überzugsmassen auf der Basis von Polykondensationsharzen und Polyadditionsharzen zur Verfügung zu stellen, die eine schnelle Trocknung zeigen und dabei gleichzeitig eine lange Topfzeit aufweisen, d.h. lange Zeit im gebrauchsfertigen Zustand verarbeitbar sind. Außerdem sollen die Überzugsmassen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur aushärten, damit sie in der Autoreparaturlackierung eingesetzt werden können. Weiterin sollen sie die Anforderungen, die üblicherweise an einen Klarlack gestellt werden, zumindest erfüllen und ggf. gegenüber herkömmlichen Klarlacken verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Überzugsmassen sollen daher beispielsweise eine gute Glanzhaltung, Rißbeständigkeit, Fülle und einen guten Verlauf zeigen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch Überzugsmittel auf der Basis Hydroxylgruppen enthaltender Polykondensations- und Polyadditionsprodukte, enthaltend

A) eine hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) als Bindemittel,
B) mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzer,

C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,

D) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe,

bei dem die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen enthalten sind, daß das Verhältnis der Anzahl der freien OH-Gruppen der Komponente (A) zur Anzahl der Isocyanatgruppen der Komponente (B) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt, gelöst.

Die Überzugsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß

I.) die Komponente (A) besteht aus

A1) 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder eines Alkydharzes (A1) mit einer OH-Zahl von 0 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 200 mg KOH/g und

A2) 95 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylats (A2) mit einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 50 mg KOH/g,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

II.) die Komponente (A) erhältlich ist aus

1.) mindestens einem Polyester und/oder einem Alkydharz (A1), der bzw. das erhältlich ist durch Umsetzung von

a) Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähige Derivate und ggf. Monocarbonsäuren, wobei 5 bis 100 Mol-% dieser Carbonsäurekomponente cycloaliphatische Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähige Derivate sind,

b) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen,

c) ggf. weiteren modifizierenden Komponenten und

d) ggf. einer mit dem Reaktionsprodukt aus a), b) und ggf. c) reaktionsfähigen Komponente,

2.) mindestens einem Polyacrylat (A2), das zumindest teilweise in Gegenwart der im ersten Ver-

fahrensschritt erhaltenen Komponente (A1) hergestellt worden ist und

3.) ggf. mindestens einem weiteren Polyadditions- und/oder einem weiteren Polykondensationsharz.

Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie deren Verwendung in der Autoreparaturlackierung, insbesondere als Klarlack.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Überzugsmittel näher erläutert.

Die als Bindemittel eingesetzte hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel besteht aus

A1) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, mindestens eines Polyesters und/oder eines Alkyharzes (A1) und

A2) 95 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Polyacrylates (A2),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt. Die als Komponente (A1) eingesetzten Polyester bzw. Alkydharze weisen OH-Zahlen von 0 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 30 bis 150 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 5 bis 50 mg KOH/g, auf. Die zahlenmittleren Molekulargewichte dieser Polyester bzw. Alkydharze liegen üblicherweise zwischen 500 und 10.000, bevorzugt zwischen 1000 und 5000, jeweils gemessen mit GPC gegen Polystyrolstandard. Die Polyester bzw. Alkydharze können ggf. tertiäre Aminogruppen enthalten.

Diese Polyester bzw. Alkydharze (A1) sind erhältlich durch Umsetzung von

a) Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, ggf. zusammen mit Monocarbonsäuren,

b) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen,
c) ggf. weiteren modifizierenden Komponenten und
d) ggf. einer mit dem Reaktionsprodukt aus a), b) und ggf. c) reaktionsfähigen Komponente.

Die zur Herstellung der Polyester bzw. Alkydharze (A1) eingesetzte Carbonsäurekomponente a) besteht zu 5 bis 100 Mol-%, bevorzugt 30 bis 100 Mol-% und besonders bevorzugt zu 50 bis 100 Mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente a), aus cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähigen Derivaten.
Als Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polycarbonsäuren seien Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure, Cyclohexantetracarbonsäure und Cyclobutantetracarbonsäure genannt.
Bevorzugt werden 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure sowie deren alkylsubstituierte Derivate und besonders bevorzugt 1,4-Cyclohexandicarbonsäure eingesetzt.
Die cycloaliphtatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Als Beispiele für Polycarbonsäuren, die ggf. zusammen mit den cycloaliphatischen Polycarbonsäuren eingesetzt werden können, seien aromatische und aliphatische Polycarbonsäuren genannt, wie z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure u.a.

BNSDOCID: <WO 9202590A1 ! >

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxialkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert. Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender Öle. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Geeignete Alkoholkomponenten b) zur Herstellung des Polyesters bzw. Alkydharzes (A1) sind mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxiethylisocyanat, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen.

Als Komponente c) zur Herstellung der Polyester bzw. Alkydharze (A1) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen, ausgenommen die als Komponente d) genannten Verbindungen. Als modifizierende Komponente c) werden bevorzugt Polyisocyanate und/oder Diepoxidverbindungen, gegebenenfalls auch Monoisocyanate und/oder Monoepoxidverbindungen verwendet.

Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Toluylendiisocyanate, Hexamethylendiisocyanat sowie Isophorondiisocyanat. Unter Diepoxidverbindungen sind Epoxidharze mit im Mittel etwa zwei Epoxidgruppen pro Molekül zu verstehen. Geeignete Monoepoxidverbindungen sind beispielsweise Olefinoxide, wie Octylenoxid, Butylglycidylether, Allylglycidylether, Phenylglycidylether, p-Butylphenolglycidylether, Kresylglycidylether, Styryloxid, Glycidylmethacrylat, Cyclohexanvinylmonoxid, Dipentenmonoxid, α-Pinenoxid sowie Glycidylester von tertiären Carbonsäuren.

Als Komponente d) zur Herstellung der Polyester bzw. Alkydharze (A1) geeignet sind Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters (A1) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen.
Als mit dem Reaktionsprodukt aus a), b) und ggf. c) reaktionsfähige Komponenten d) werden bevorzugt Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe verwendet. Diese können beispielsweise durch Umsetzung von geeigneten Diisocyanaten, wie Isophorondiisocyanat, mit Aminoalkoholen mit einer tertiären Aminogruppe, wie beispielsweise Hydroxiethylpyridin oder Dimethylaminoethanol, oder mit Polyaminen mit mindestens einer tertiären und mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe hergestellt werden. Die Monoisocyanate werden durch Reaktion mit freien Hydroxylgruppen des Polykondensations- und/oder Additionsproduktes unter Ausbildung einer Urethanbindung an das Bindemittelsystem gebunden. Als Komponente d) können auch Polyamine mit mindestens einer tertiären und mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei Dimethylaminopropylmethylamin genannt.

Enthält der Polyester bzw. das Alkydharz (A1) ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die bevorzugt durch Verwendung von ethylenisch ungesättigten Komponenten a) und/oder b) eingeführt werden, so können als Komponente d) auch Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe eingesetzt werden.
Als Komponente a) werden in diesem Fall beispielsweise Maleinsäureanhydrid oder ungesättigte Fettsäuren verwendet; ein als Komponente b) geeigneter ungesättigter Alkohol ist beispielsweise 1,4-Butendiol. In diesem Fall addieren die Mercaptogruppen des Aminomercaptans mit einer tertiären Aminogruppe an die Doppelbindungen, die durch die Komponente a) und/oder b) in das Bindemittel mit eingebracht werden.

Außer durch Einsatz der Komponente d) (polymeranaloge Umsetzung) können die tertiären Aminogruppen auch durch Verwendung von aminogruppenhaltigen Polyolen und/oder Polycarbonsäuren in den Polyester bzw. das Alkydharz (A1) eingeführt werden.
Als Komponente a) können beispielsweise zusammen mit den cycloaliphatischen und ggf. weiteren Polycarbonsäuren Aminocarbonsäuren mit mindestens einer tertiären Aminogruppe verwendet werden. Beispiele hierfür sind Pyridin-2-carbonsäure, Pyridin-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure und Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Außerdem können das Reaktionsprodukt eines Aminoalkohols mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und eines Polycarbonsäureanhydrids sowie das Reaktionsprodukt aus einem Polyamin mit mindestens einer tertiären und mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppen und einem Polycarbonsäureanhydrid verwendet werden.

Als Alkoholkomponente b) können Aminoalkohole mit mindestens einer tertiären Aminogruppe verwendet werden. Als Beispiel hierfür seien 2-Hydroxiethylpyridin, Di-

methylaminopropanol, Methyldiethanolamin, Methyldipropanolamin und Dihydroxiethylanilin genannt. Ebenfalls können als Alkoholkomponente b) Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit Carbonsäuren und/oder Aminen eingesetzt werden.
Als Alkoholkomponente b) kann so das Umsetzungsprodukt von niedrigmolekularen Epoxidharzen mit Polycarbonsäuren und/oder Polycarbonsäureanhydriden und Aminocarbonsäuren mit mindestens einer tertiären Aminogruppe verwendet werden, wobei anschließend gegebenenfalls noch mit der Säure- und der Alkoholkomponente verestert und ggf. mit Polyisocyanaten modifiziert wird. Unter niedrigmolekularen Epoxidharzen sind Epoxidharze mit einem Molekulargewicht unter etwa 2000 zu verstehen. Bei Verwendung von Epoxidharzen sollten chlorarme Typen eingesetzt werden, da sonst eine starke Verfärbung der Produkte auftreten kann.

Die Herstellung der Polyester (A1) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung (vgl. verschiedene Standardwerke, wie z. B.:

1. Temple C. Patton, Alkyd Resin Technology, Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York, London 1962;
2. Dr. Johannes Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1943;
3. Hans Wagner + Hans-Friedrich Sarx, Lackkunstharze, 4. Auflage, Karl Hanser Verlag, München, 1959;
4. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 14, Seiten 80 bis 106 (1963)).

Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, ggf. in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat,

para-Toluolsulfonsäure u. ä..

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyester bzw. Alkydharze (A1) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösungsmittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan eingesetzt.

Die als Komponente (A2) in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzten Polyacrylate weisen OH-Zahlen von 30 bis 250 mg KOH/g, bevorzugt 50 bis 180 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 50 mg KOH/g, bevorzugt 5 bis 20 mg KOH/g, auf. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der Polyadditionsharze liegen üblicherweise zwischen 1000 und 10.000, bevorzugt zwischen 1500 und 6000, gemessen jeweils mit GPC gegen Polystryrolstandard. Diese Polyadditionsharze können ggf. tertiäre Aminogruppen enthalten.

Es ist erfindungswesentlich, daß das Polyadditionsharz (A2) zumindest teilweise in Gegenwart des Polykondensationsharzes (A1) hergestellt worden ist. Vorteilhafterweise werden mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A2) in Gegenwart der Komponente (A1) hergestellt.
Die ggf. restliche Menge der Komponente (A2) wird der Bindemittellösung bzw. dem Überzugsmittel anschließend zugegeben. Dabei ist es möglich, daß dieses bereits polymerisierte Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polykondensationsharzes aufgebaute Polyadditionsharz. Es kann aber auch ein hydroxylgruppenhaltiges Polyadditions- und/oder Polykondensationsharz mit einer unterschiedlichen Monomerzusammensetzung zugefügt werden. Außerdem ist es möglich, eine Mischung verschiedener Polyadditionsharze

und/oder Polykondensationsharze zuzufügen, wobei ggf. ein Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polykondensationsharzes aufgebaute Polyadditionsharz.
Die Hydroxylgruppen werden durch Verwendung hydroxylgruppenhaltiger Monomere in das Polyadditionsharz (A2) eingeführt. Üblicherweise werden 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzen Monomeren, mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomers eingesetzt (Komponente $p_1$).

Als Komponente $p_1$) kommen Hydroxialkylester $\alpha,\beta$-ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder sekundären Hydroxylgruppen in Frage. Ist eine hohe Reaktivität des Acrylatcopolymerisats erwünscht, können ausschließlich Hydroxialkylester mit primären Hydroxylgruppen eingesetzt werden; soll das Polyacrylat weniger reaktiv sein, können ausschließlich Hydroxialkylester mit sekundären Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Hydroxialkylestern mit primären Hxydroxylgruppen und Hydroxialkylestern mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden. Beispiele für geeignete Hydroxialkylester $\alpha,\beta$-ungesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxylgruppen sind Hydroxiethylacrylat, Hydroxipropylacrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxiamylacrylat, Hydroxihexylacrylat, Hydroxioctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Als Beipiele für verwendbare Hydroxialkylester mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien 2-Hydroxipropylacrylat, 2-Hydroxibutylacrylat, 3-Hydroxibutylacrylat und die entsprechenden Methacrylate genannt.
Selbstverständlich könnn jeweils auch die entsprechenden Ester anderer $\alpha,\beta$-ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der Isocrotonsäure eingesetzt werden.

Vorteilhaft kann die Komponente $p_1$) zumindest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxiethylacrylat und/oder Hydroxiethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol ε-Caprolacton sein. Als Komponente $p_1$) kann zumindest teilweise auch ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der äquivalenten Menge eines Glycidylesters einer Carbonsäure mit einem tertiären α-Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären α-Kohlenstoffatom kann vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Es ist darauf zu achten, daß die Säurezahl des fertigen Polyacrylats im Bereich von 5 bis 30 mg KOH/g, bevorzugt 8 bis 25 mg KOH/g, liegt.

Zur Herstellung der Polyadditionsharze (A2) werden außerdem im allgemeinen 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, mindestens eines Vinylesters von Monocarbonsäuren eingesetzt (Komponente $p_2$). Bevorzugt werden als Komponente $p_2$) Vinylester von in α-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch die Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crackprodukte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen.

Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säuren mit Acetylen reagieren läßt.
Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen, die am α-C-Atom verzweigt sind.
Besonders bevorzugt ist außerdem der Vinylester der p-Tertiärbutyl-benzoesäure. Beispiele für weitere, geeignete Vinylester sind Vinylacetat und Vinylpropionat.

Üblicherweise werden zur Herstellung der Polyadditionsharze (A2) noch 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt bis zu 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung eingesetzt (Komponente $p_3$). Vorzugsweise enthält die Komponente $p_3$) 8 bis 9 Kohlenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole, α-Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxistyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt.

Zum Aufbau des hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisats (A2) können außerdem 0 bis 35 Gew.-% anderer, ethylenisch ungesättigter, copolymerisierbarer Monomerer (Komponente $p_4$) eingesetzt werden. Die Auswahl der Monomeren ist nicht besonders kritisch. Es ist aber darauf zu achten, daß der Einbau dieser Monomeren nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymerisats führt. So richtet sich die Auswahl der Komponente $p_4$) weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung in bezug auf Elastizität, Härte,

Verträglichkeit und Polarität. Bevorzugt werden als Komponente $p_4$) Alkylester von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Croton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure.

Geeignet als Komponente $p_4$) sind weiterhin andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie beispielsweise Alkoxiethylacrylate, Aryloxiethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie z.B. Butoxiethyl(meth)acrylat und Phenoxiethyl(meth)acrylat. Zur Verbesserung der Verträglichkeit können auch geringe Mengen carboxylgruppenhaltiger Monomerer als Komponente $p_4$) mit einpolymerisiert werden. Beispiele für geeignete carboxylgruppenhaltige Monomere sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure und Halbester der Malein- und Fumarsäure sowie deren Mischungen.

Durch Verwendung ungesättigter Verbindungen mit tertiären Aminogruppen als Komponente $p_4$) können tertiäre Aminogruppen in das Copolymerisat (A2) eingeführt werden. Beispiele für geeignete Monomere sind N,N'-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N'-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylpyrrolin, Vinylchinolin, Vinylisochinolin, N,N'-Dimethylaminoethylvinylether und 2-Methyl-5-vinylpyridin.

Die Polymerisation der Monomerkomponenten $p_1$) bis $p_4$)

wird vorzugsweise unter Ausschluß von Sauerstoff, z.B. durch Arbeiten in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt. Der Reaktor ist mit entsprechenden Rühr-, Heiz- und Kühleinrichtungen sowie mit einem Rückflußkühler, in dem flüchtige Bestandteile, wie z.B. Styrol, zurückgehalten werden, ausgerüstet. Die Polymerisationsreaktion wird bei Temperaturen von 100 bis 180°C, bevorzugt 130 - 170°C, unter Verwendung von geeigneten Polymerisationsinitiatoren und ggf. Polymerisationsreglern durchgeführt.

Für die Herstellung der Polyadditionsharze (A2) in Gegenwart der Polykondensationsharze (A1) sind vor allem tert.-Butylgruppen enthaltende Initiatoren, wie z.B. Di.-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,2-Di-tert.-butylperoxibutan und 1,3-Bis-(tert.-butylperoxiisopropyl-)benzol, sowie Dibenzoylperoxid geeignet. Diese Initiatoren fördern eine Pfropfungsreaktion des Acrylatcopolymerisats auf den Polyester.
Für die Herstellung der Polyadditionsharze (A2), die nicht in Gegenwart der Polykondensationsharze (A1) hergestellt werden, sind außer diesen oben genannten Initiatoren auch die sonst üblicherweise eingesetzten Initiatoren, wie z.B. Dicumylperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Amylperbenzoat, tert.-Amylper-2-ethylhexanoat, Diacylperoxide, wie z.B. Diacetylperoxid, Peroxiketale, 2,2-Di-(tert.-amylperoxi-)propan, Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxi-)butyrat und thermolabile hochsubstituierte Ethanderivate, beispielsweise auf Basis silylsubstituierter Ethanderivate und auf Basis Benzpinakol. Weiterhin können auch aliphatische Azoverbindungen, wie beispielsweise Azoisovaleronitril und Azobiscyclohexannitril, eingesetzt werden.
Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monomerenmenge, sie kann ggf. aber auch höher liegen. Der

BNSDOCID: <WO 9202590A1 >

Initiator, gelöst in einem Teil des für die Polymerisation eingesetzten Lösungsmittels, wird allmählich während der Polymerisationsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der Initiatorzulauf etwa 0,5 bis 2 Stunden länger als der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen. Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfallsrate unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es auch möglich, den Initiator vorzulegen.

Die Polymerisation kann ggf. in Gegenwart eines Reglers durchgeführt werden. Als Regler eignen sich vorzugsweise Mercaptoverbindungen, wobei besonders bevorzugt Mercaptoethanol eingesetzt wird. Andere mögliche Regler sind beispielsweise Alkylmercaptane, wie z.B. t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Phenylmercaptan, Octyldecylmercaptan, Butylmercaptan, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thiocarbonsäuren, wie etwa Thioessigsäure oder Thiomilchsäure. Diese Regler werden in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monomerenmenge eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in einem der Monomerenzuläufe gelöst und mit den Monomeren zugegeben. Bevorzugt ist die zugegebene Reglermenge zeitlich konstant.

Die Polymerisation wird bevorzugt in einem hochsiedenden, organischen, gegenüber den eingesetzten Monomeren inerten Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher substituierte Aromaten, wie z.B. Solvent Naphtha, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B. Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat u.ä.. Werden als

Monomere zur Herstellung der Polyadditionsharze (A2) Vinylester von Monocarbonsäuren (Komponente $p_2$) eingesetzt, so erfolgt, die Copolymerisation der Komponenten $p_1$) bis $p_4$), bevorzugt folgendermaßen, wie dies auch in der EP-A-349 818 beschrieben ist:

In dem Reaktor werden zunächst mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, der insgesamt einzusetzenden Menge der Komponente $p_2$) zusammen mit einem Teil der insgesamt einzusetzenden Lösungsmittelmenge vorgelegt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die restliche Menge des Lösungsmittels wird - wie bereits beschrieben - vorzugsweise zusammen mit dem Katalysator allmählich zugefügt. Die ggf. noch vorhandene restliche Menge der Komponente $p_2$) sowie die übrigen Monomeren (Komponenten $p_1$), $p_3$) und $p_4$)) werden innerhalb eines für alle Komponenten gleich langen Monomerenzugabezeitraumes (beträgt i.a. 2 - 10 h, wie für Acrylatcopolymerisationen üblich) zu der vorgelegten Komponente $p_2$) folgendermaßen zudosiert:

i) Die pro Zeiteinheit zugegebene Menge der ggf. noch vorhandenen Komponente $p_2$) (d.h. die Restmenge der Komponente $p_2$), die nicht vorgelegt wurde) bleibt innerhalb des Monomerenzugabezeitraumes konstant oder nimmt ab, wobei die letzte Verfahrensvariante bevorzugt ist. Im Fall einer konstanten Zugabemenge wird die Komponente $p_2$) bevorzugt zusammen mit den Komponenten $p_1$) und $p_4$) zudosiert.

ii) Die pro Zeiteinheit zugegebene Menge der Komponenten $p_1$) und $p_4$) bleibt innerhalb des Monomerenzugabezeitraumes konstant.

iii) Die pro Zeiteinheit zugegebene Menge der Komponente $p_3$) wird innerhalb des Monomerenzugabezeitraumes so variiert, daß die innerhalb des ersten Drittels des Monomerenzugabezeitraumes insgesamt zugegebene Menge der Komponente $p_3$) 15 bis 30

BNSDOCID: <WO 9202590A1 >

Gew.-%, bevorzugt 18 bis 26 Gew.-%, der Gesamtmenge der Komponente $p_3$) beträgt. Innerhalb des zweiten Drittels des Monomerenzugabezeitraumes werden insgesamt 25 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 38 Gew.-% und innerhalb des letzten Drittels des Monomerenzugabezeitraumes werden 35 bis 60 Gew. %, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, der Gesamtmenge der Komponente $p_3$) zudosiert, wobei selbstverständlich die Summe der Zugabemengen im 1., 2. und 3. Drittel 100 Gew.-% beträgt.
Für die Variation der pro Zeiteinheit zugegebenen Menge der Komponente $p_3$) bestehen verschiedene Möglichkeiten, entscheidend ist nur, daß die oben angegebenen, im jeweiligen Drittel insgesamt zugegebenen Mengen eingehalten werden. So besteht beispielsweise die Möglichkeit einer stufenweisen Veränderung der pro Zeiteinheit zugegebenen Menge der Komponente $p_3$). Die Zahl der Stufen, bei denen die Zugabemenge jeweils geändert wird, kann beliebig gewählt werden. So kann beispielsweise die Zugabemenge pro Zeiteinheit der Komponente $p_3$) nur zu Beginn des zweiten und/oder zu Beginn des dritten Drittels erhöht werden. Innerhalb des Drittels bleibt die Zugabemenge pro Zeiteinheit dann jeweils konstant. Es ist aber auch möglich, die pro Zeiteinheit zugegebene Menge der Komponente kontinuierlich zu verändern, entsprechend dem Grenzfall einer unendlichen Stufenzahl.

Die Zugabe der Komponenten in der genannten Weise fördert, wie angenommen wird, die Copolymerisation und reduziert die Homopolymerisation der Einzelkomponenten.

Bevorzugte Überzugsmassen werden erhalten, wenn die Komponente (A1) und/oder die Komponente (A2) tertiäre Aminogruppen enthalten. Bevorzugt werden daher

Polykondensationsharze (A1) mit einer Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g, und/oder Polyadditionsharze (A2) mit einer Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g, eingesetzt. Die tertiären Aminogruppen können durch Mitverwendung aminogruppenhaltiger Monomerer in das Copolymerisat (A2) eingeführt werden.

Die erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Alkydharze bzw. Copolymerisate können aber auch im Anschluß an die Polymerisation noch in einer polymeranalogen Reaktion mit Verbindungen (V) umgesetzt werden, die neben einer tertiären Aminogruppe noch eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Copolymerisats reaktionsfähige Gruppe aufweisen. Bevorzugt werden Verbindungen (V) eingesetzt, die pro Molekül durchschnittlich 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppen enthalten.

Die Umsetzung der Copolymerisate (A2) mit den Verbindungen (V) erfolgt in einem isocyanatinerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 10 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, ggf. in Anwesenheit von organischen Zinnverbindungen als Katalysatoren, bis zu einem NCO-Wert von praktisch Null. Die Menge der Verbindung (V) wird dabei so gewählt, daß das entstehende Harz die oben genannte Aminzahl aufweist.
Die zur Einführung der tertiären Aminogruppe in das Bindemittel verwendeten Verbindungen (V) werden hergestellt, indem Diisocyanate oder Polyisocyanate mit einem stöchiometrischen Unterschuß an einem tertiären Amin umgesetzt werden. Geeignet für diese Umsetzung sind tertiäre Amine der allgemeinen Formel $NR_1R_2R_3$, wobei $R_1$ bevorzugt einen Alkanolrest oder einen anderen hydroxylgruppenhaltigen Rest bedeutet und $R_2$ bzw. $R_3$ Alkyl- oder Cycloalkylreste darstellen können. Bevorzugt sind Dialkylalkanolamine, wie z.B.

ANSDOCID: <WO 9202590A1 I >

Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin sowie deren höhere Homologe bzw. Isomere.

Als Di- oder Polyisocyanate sind beispielsweise geeignet:

Aromatische Isocyanate, wie z.B. 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Gemische, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, m-Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4-Diphenyl-, 1,5-Naphthalin-, 1,4-Naphthalin-, 4,4-Toluidin-, Xylylendiisocyanat sowie substituierte aromatische Systeme, wie z.B. Dianisidindiisocyanate, 4,4-Diphenyletherdiisocyanate oder Chlorodiphenylendiisocyanate und höherfunktionelle aromatische Isocyanate, wie z.B. 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 4,4',4"-Triisocyanattriphenylmethan, 2,4,6-Triisocyanatotoluol und 4,4'-Diphenyldimethylmethan-2,2', 5,5'-tetraisocyanat; cycloaliphatische Isocyanate, wie z.B. 1,3-Cylcopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexan und Isophorondiisocyanat; aliphatische Isocyanate, wie z.B.Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat und Tris-hexamethylen-triisocyanat.

Vorzugsweise werden Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen eingesetzt, wie z.B. Isophorondiisocyanat.

Die Komponenten (A1) und (A2) werden in den Überzugsmitteln bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß die Bindemittelkomponente (A) eine Säurezahl von maximal 50 mg KOH/g, bevorzugt 5 bis 20 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 30 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 50 bis 150 mg KOH/g und bevorzugt eine Aminzahl von 0 bis 20 mg KOH/g, bevorzugt 5 bis 15 mg KOH/g, aufweist.

Die für die Vernetzung der hydroxylgruppenhaltigen Bindemittel als Komponente (B) verwendeten Polyisocyanate sind dieselben Polyisocyanate, die auch zur Herstellung der Verbindung (V) eingesetzt werden. Für geeignete Beispiele sei daher auf die Beschreibung der Verbindung (V) verwiesen. Weiterhin können aber die Polyisocyanate auch zu Präpolymeren mit höherer Molmasse verknüpft sein. Zu nennen sind hierbei Addukte aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan, ein aus 3 Molekülen Hexamethylendiisocyanat gebildetes Biuret sowie die Trimeren des Hexamethylendiisocyanates und des 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexans.

Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Komponente (A) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt.
Kombinationen mit Polyisocyanaten oder Isocyanatgruppen tragenden Harzen vernetzen selbst bei Raumtemperatur schnell.
Eingesetzt werden können aber auch die oben beschriebenen, mit üblichen Verkappungsmitteln, wie z.B. Phenolen, Alkoholen, Acetessigsäureestern, Ketoxim- und ε-Caprolactam, umgesetzten Isocyanate. Diese Kombinationen sind bei Raumtemperatur stabil und härten im allgemeinen erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C. In besonderen Fällen, z.B. bei Verwendung von Acetessigsäureestern zur Verkappung, kann auch bereits unter 100°C eine Vernetzung eintreten.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten als Komponente (C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels eingesetzt.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind die obengenannten Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittel, enthalten (Komponente D). Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel und ggf. Füllstoffe.

Die Herstellung der Überzugsmittel aus den Komponenten (A) bis (D) erfolgt in bekannter Weise duch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten (A) bis (D).

Diese Überzugsmittel können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die Aushärtung dieser Überzugsmittel erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, vorteilhafterweise bei Temperaturen unterhalb von 100°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C. Die Überzugsmittel können aber auch unter Einbrennbedingungen, d.h. bei Temperaturen von mindestens 100°C, gehärtet werden.
Als Substrate eignen sich insbesondere Metalle sowie Holz, Kunststoff, Glas u.ä..
Aufgrund der kurzen Härtungszeiten und niedrigen Härtungstemperaturen werden die erfindungsgemäßen

Überzugsmittel bevorzugt für die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Großfahrzeugen und LKW-Aufbauten verwendet. Sie können aber - je nach eingesetztem Vernetzer - auch für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden.
Des weiteren eignen sie sich insbesondere als Klarlack.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel zeichnen sich insbesondere durch eine schnelle Trocknung bei gleichzeitig langer Verarbeitbarkeit (Topfzeit) aus. Weiterhin zeigen die resultierenden Beschichtungen, insbesondere im Fall der Klarlackbeschichtungen, gute mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise eine gute Glanzhaltung, eine gute Fülle und einen guten Verlauf.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung der Polyester 1 bis 6

In einen 4l-Edelstahlkessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden die in der Tabelle 1 angegebenen Rohstoffe eingewogen. Nach Zugabe von 4% (bez. auf Einwaage Polyesterrohstoffe) Xylol als Schleppmittel wird langsam (innerhalb von 5-7 Stunden) auf 220°C aufgeheizt. Das entstehende Wasser wird azeotrop abdestilliert. Nach Erreichen einer Säurezahl von 12-14 mg KOH/g wird mit Shellsol®A (einem handelsüblichen Gemisch von C3-C4-alkylsubstituierten Aromaten) auf einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen von 70% angelöst.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polyester 1 bis 6 in Molen

| Polyesterharz | 1 | 2 | 3 | 4 (V) | 5 | 6 (V) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PSA | 0,77 | | | | | 1,0 |
| 1,4-CHDA | 0,23 | | | | 1,0 | |
| THPSA | | 1,0 | | | | |
| HHPSA | | | 1,0 | | | |
| IPS | | | | 1,0 | | |
| Trimethylolpropan | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,18 | 1,2 | 1,07 |
| Isononansäure | 0,62 | 0,62 | 0,62 | 0,70 | 0,70 | 0,62 |
| Kennzahlen: | | | | | | |
| Viskosität | 7,9 | 3,9 | 4,55 | 19 | 6,6 | 5,0 |
| Säurezahl | 14,7 | 14,3 | 13,8 | 12,3 | 10,3 | 12,0 |
| OH-Zahl | 107 | 107 | 106 | 130 | 140 | 100 |

(1,4-CHDA = 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, HHPSA = Hexahydrophthalsäureanhydrid, THPSA = Tetrahydrophthalsäureanhydrid, IPS = Isophthalsäure, PSA = Phthalsäureanhydrid, V = Vergleich)

OH-Zahl und Säurezahl angegeben in mg KOH/g; Viskosität gemessen auf einem Platte/Kegel Viskosimeter bei 23°C, Angabe in dPa·s; Mengenangaben in Mol

2. Herstellung der Copolymerisatlösungen 1 bis 6

Die Herstellung der polyestermodifizierten Polyadditionsharze erfolgt in einem 4l-Edelstahlkessel mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufeinrichtungen. Als Vorlage werden jeweils die Lösungen der Polyesterharze und variable Mengen eines handelsüblichen Gemisches von Vinylestern von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit überwiegend 10 C-Atomen, die am α-C-Atom verzweigt sind, (Handelsprodukt VeoVa® 10 der Firma Shell) vorgelegt und auf 165°C aufgeheizt.

Copolymerisatlösung 1

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 998,75 Teile | Polyesterharz 5 |
| 118,32 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 236,64 Teile | Methylmethacrylat |
| 236,64 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 591,60 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 36,0 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 124,2 Teile | Shellsol®A |

Innerhalb von vier Stunden wird die Monomerenmischung, innerhalb von fünf Stunden die Initiatormischung gleichmäßig zudosiert. Die Temperatur kann dabei bis auf 160°C fallen. Man läßt nach Beendigung des Initiatorzulaufes noch zwei weitere Stunden bei 160-165°C nachpolymerisieren. Die so erhaltene Copolymerisatlösung hat einen Festkörper von 83,6% (15 Minuten bei 180°C)und eine Viskosität, gemessen 55%ig in Butylacetat von 3,95 dPa.s. Die Polymerisatlösung wird dann mit Xylol auf eine Feststoffgehalt von 70% und mit Bytylacetat weiter auf 60% Festkörper angelöst. Die Viskosität der 60%igen Lösung beträgt 9,1 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat 1 weist eine OH-Zahl von 86 mg KOH/g auf. Die Mischung weist eine Säurezahl von 3,6 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 105 mg KOH/g auf.

Copolymerisatlösung 2

Die Herstellung der Copolymerisatlösung 2 erfolgt ähnlich wie die Herstellung der Copolymerisatlösung 1. Eingesetzte Mengen an Polyestervorstufe und Monomermischung sowie Initiatormenge bleiben relativ zueinander gleich und setzen sich wie folgt zusammen:

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 600,00 Teile | Polyesterharz 1 |
| 63,00 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 126,00 Teile | Methylmethacrylat |
| 126,00 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 315,00 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 12,6 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 85,60Teile | Shellsol® A |

Die analog zum Verfahren der Copolymerisatlösung 1 erhaltene Copolymerisatlösung 2 weist nach der Polymerisation einen Festkörper (15 Minuten bei 180°C) von 83,4% und eine Viskosität, gemessen 55%ig in Butylacetat von 3,2 dPa.s auf. Analog zum Copolymerisat 1 wird das Copolymerisat 2 mit Xylol zunächst auf 70% Festkörper, dann mit Butylacetat auf einen Festkörper von 60% verdünnt. Die Originalviskosität liegt bei 8,8 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat weist eine OH-Zahl von 86 mg KOH/g auf. Die Mischung weist eine Säuezahl von 5,1 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 95 mg KOH/g auf.

Copolymerisatlösung 3

Die Herstellung der Copolymerisatlösung 3 erfolgt ähnlich wie die Herstellung der Copolymerisatlösung 1. Eingesetzte Mengen an Polyestervorstufe und Monomermi-

schung sowie Initiatormenge bleiben relativ zueinander gleich und setzen sich wie folgt zusammen:

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 600,00 Teile | Polyesterharz 2 |
| 63,00 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 126,00 Teile | Methylmethacrylat |
| 126,00 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 315,00 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 12,6 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 85,60Teile | Shellsol® A |

Die analog zum Verfahren der Copolymerisatlösung 1 erhaltene Copolymerisatlösung 3 weist nach der Polymerisation einen Festkörper (15 Minuten bei 180°C) von 82,1% und eine Viskosität, gemessen 55%ig in Butylacetat von 5,1 dPa.s auf. Analog zum Copolymerisat 1 wird das Copolymerisat 3 mit Xylol zunächst auf 70% Festkörper, dann mit Butylacetat auf einen Festkörper von 60% verdünnt. Die Originalviskosität liegt bei 18,5 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat 3 weist eine OH-Zahl von 86 mg KOH/g auf. Die Mischung weist eine Säurezahl von 5,83 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 95 mg KOH/g auf.

Copolymerisatlösung 4

Die Herstellung der Copolymerisatlösung 4 erfolgt ähnlich wie die Herstellung der Copolymerisatlösung 1. Eingesetzte Mengen an Polyestervorstufe und Monomermischung sowie Initiatormenge bleiben relativ zueinander gleich und setzen sich wie folgt zusammen:

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 600,00 Teile | Polyesterharz 3 |
| 63,00 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 126,00 Teile | Methylmethacrylat |
| 126,00 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 315,00 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 12,6 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 85,60Teile | Shellsol® A |

Die analog zum Verfahren der Copolymerisatlösung 1 erhaltene Copolymerisatlösung 4 weist nach der Polymerisation einen Festkörper (15 Minuten bei 180°C) von 83,5% und eine Viskosität, gemessen 55%ig in Butylacetat von 2,3 dPa.s auf. Analog zum Copolymerisat 1 wird das Copolymerisat 4 mit Xylol zunächst auf 70% Festkörper, dann mit Butylacetat auf einen Festkörper von 60% verdünnt. Die Originalviskosität liegt bei 6,05 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat 4 weist eine OH-Zahl von 86 mg

KOH/g auf. Die Mischung weist eine OH-Zahl von 95 mg KOH/g und eine Säurezahl von 6,50 mg KOH/g auf.

Copolymerisatlösung 5 (Vergleich)

Die Herstellung der Copolymerisatlösung 5 erfolgt ähnlich wie die Herstellung der Copolymerisatlösung 1. Eingesetzte Mengen an Polyestervorstufe und Monomermischung sowie Initiatormenge bleiben relativ zueinander gleich und setzen sich wie folgt zusammen:

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 600,00 Teile | Polyesterharz 4 |
| 63,00 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 126,00 Teile | Methylmethacrylat |
| 126,00 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 315,00 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 12,6 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 85,60Teile | Shellsol® A |

Die analog zum Verfahren der Copolymerisatlösung 1 erhaltene Copolymerisatlösung 5 weist nach der Polymerisation einen Festkörper (15 Minuten bei 180°C) von 81,5% (Bei Festkörpermessung ist die Zugabe von Xylol notwendig.) und eine Viskosität, gemessen 55%ig in

Butylacetat von 4,6 dPa.s auf. Analog zum Copolymerisat 1 wird das Copolymerisat 5 mit Xylol zunächst auf 70% Festkörper, dann mit Butylacetat auf einen Festkörper von 60% verdünnt. Die Originalviskosität liegt bei 14,0 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat 5 weist eine OH-Zahl von 86 mg KOH/g auf. Die Mischung weist eine Säurezahl von 5,1 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 105 mg KOH/g auf.

Copolymerisatlösung 6 (Vergleich)

Die Herstellung der Copolymerisatlösung 6 erfolgt ähnlich wie die Herstellung der Copolymerisatlösung 1. Eingesetzte Mengen an Polyestervorstufe und Monomermischung sowie Initiatormenge bleiben relativ zueinander gleich und setzen sich wie folgt zusammen:

In den Kessel werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 600,00 Teile | Polyesterharz 6 |
| 63,00 Teile | VeoVa® 10 |

In den Monomerzulauf werden eingewogen und vermischt:

| | |
|---|---|
| 126,00 Teile | Methylmethacrylat |
| 126,00 Teile | Hydroxiethylmethacrylat |
| 315,00 Teile | Styrol |

In den Initiatorzulauf werden eingewogen und vermischt

| | |
|---|---|
| 12,6 Teile | di-tert.-Butylperoxid |
| 85,60Teile | Shellsol® A |

Die analog zum Verfahren der Copolymerisatlösung 1 erhaltene Copolymerisatlösung 6 weist nach der Polymerisation einen Festkörper (15 Minuten bei 180°C) von 81,5% (Bei Festkörpermessung ist die Zugabe von Xylol notwendig.) und eine Viskosität, gemessen 55%ig in Butylacetat von 3,5 dPa.s auf. Analog zum Copolymerisat 1 wird das Copolymerisat 6 mit Xylol zunächst auf 70% Festkörper, dann mit Butylacetat auf einen Festkörper von 60% verdünnt. Die Originalviskosität liegt bei 9,0 dPa.s. Das Acrylatcopolymerisat 6 weist eine OH-Zahl von 86 mg KOH/g auf. Die Mischung weist eine Säurezahl von 5,6 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 92 mg KOH/g auf.

3. Herstellung einer Lackverdünnung 1

Die Lackverdünnung 1 wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

| | |
|---|---|
| 15 Teile | Xylol |
| 13 Teile | Solvent Naphtha |
| 10 Teile | eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffgemisches mit einem Siedebereich von 135 - 185°C und einem Aromatengehalt von ca. 16,5% |
| 50 Teile | Butylacetat |
| 5 Teile | 1-Methoxipropylacetat-2 |
| 3 Teile | Butylglykolacetat |
| 2 Teile | 3-Methoxybutylacetat |
| 2 Teile | eines handelsüblichen Gemisches aus monocyclischen Terpenen mit einem Siedebereich von 162 - 182°C |

4. Herstellung einer Härterlösung 1

Die Härterlösung 1 wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

| | |
|---|---|
| 50,6 Teile | trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, 90%ig in einer 1:1 Mischung aus Butylacetat und Solvent Naphtha |
| 10,8 Teile | Solvent Naphtha |
| 7,5 Teile | Xylol |
| 1,5 Teile | Butylacetat |
| 14,0 Teile | 1-Methoxipropylacetat-2 |
| 11,0 Teile | Butylglykolacetat |
| 4,0 Teile | einer 1%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in einem 1:1-Gemisch aus Xylol und Butylacetat |
| 0,6 Teile | eines handelsüblichen Silikonöles |

Beispiele 1 bis 5 sowie Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten werden durch Vermischen die Klarlacklösungen 1 bis 8 hergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Klarlacke 1 bis 8

| Lack Nr. | 1 | 2 | 3 (Vgl) | 4 (Vgl) | 5 | 6 | 7 (Vgl) | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Butylacetat 98/100 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 |
| Xylol | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 |
| Solventnaphta | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Tinuvin® 292 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Tinuvin® 1130 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Copolymerisatlösung 1 | 60,0 | 84,0 | | | | | | |
| Copolymerisatlösung 2 | | | | | 84,0 | | | |
| Copolymerisatlösung 3 | | | | | | 84,0 | | |
| Copolymerisatlösung 4 | | | | | | | | 84,0 |
| Copolymerisatlösung 5 | | | | | | | 84,0 | |
| Copolymerisatlösung 6 | | | 84 | | | | | |
| Copolymerisatlösung 7* | | | | 84 | | | | |
| Copolymerisatlösung 8* | 24,0 | | | | | | | |

* Bei der Copolymerisatlösung 7 handelt es sich um Desmophen® A 365 der Firma Bayer; die Copolymerisatlösung 8 ist ein handelsübliches Cardura® E 10 modifiziertes OH-Acrylat, das in Autoreparaturklarlacken eingesetzt wird (Handelsprodukt Macrynal® SM 513 der Firma Hoechst).

Die Klarlacklösungen werden mit der Lackverdünnung 1 vorverdünnt und anschließend mit der Lackverdünnung 1 auf eine Viskosität, gemessen im DIN 4-Auslaufbecher bei 23°C, von 18 Sekunden eingestellt. Die Lacklösungen werden dann im Mischungsverhältnis 2:1 mit der Härterlösung 1 vermischt. Zur Bestimmung der Pendelhärte werden von den Lacken Glasaufgüsse hergestellt und bei 60°C für 30 Minuten eingebrannt bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Bei einer Schichtdicke von 20 µm (trocken) wird dann die Pendelhärte des Filmes bestimmt. Für die anderen Prüfvorgänge wird der Lack auf phosphatierte und beschichtete Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen 2-Komponenten Polyurethan-Füller (OH-Komponenten = polyestermodifiziertes hydroxylgruppenhaltiges Acrylat mit einer OH-Zahl von 90 - 110 mg KOH/g; Isocyanat-Komponente = über Biuretstruktur trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat) beschichtet, über Nacht getrocknet und anschließend mit einem handelsüblichen konventionellen Metallic-Basis-Lack (physikalisch getrocknet, basierend auf Polyesterharz, Melaminharz, Celluloseacetobutyrat, Aluminium-flakes) beschichtet. Nach einer Ablüftzeit von 30 min. wird der Klarlack appliziert. Die Tafeln werden sofort den beschriebenen Prüfungen unterzogen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Prüfergebnisse

| Lack Nr.: | 1 | 2 | 3 (Vgl) | 4 (Vgl) | 5 | 6 | 7 (Vgl) | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spritzvikosität (s) | 18 | 18 | 18 | 18,5 | 18 | 18 | 18 | 17 |
| Anfallviskosität (s) | 36 | 46 | 37 | 90 | 51 | 75 | 60 | 33 |
| Zusatzverdünnung (Tle) | 12, | 11,3 | 9,9 | 26 | 12,1 | 18,1 | 12,8 | 8,62 |
| Viskositätsverlauf (DIN 4, in Sekunden) | | | | | | | | |
| Anfangsviskosität | 17 | 16,5 | 16 | 17 | 17 | 16,5 | 16,5 | 16 |
| nach 60 Minuten | 19 | 17,5 | 18 | 18,5 | 19 | 18 | 18 | 16,5 |
| nach 120 Minuten | 20 | 19 | 21 | 21 | 20 | 19 | 20 | 18 |
| nach 240 Minuten | 23,5 | 24 | 27,5 | 31 | 26 | 22 | 21.5 | 21 |
| nach 360 Minuten | 33.5 | 44 | 60 | -- | 43 | 36 | 95 | 36 |
| Pendelhärte[1)] | | | | | | | | |
| Raumtemperatur | 65 | 64 | 64 | 59 | 63 | 74 | 78 | 76 |
| 30', 60°C | 59 | 72 | 72 | 66 | 77 | 81 | 98 | 76 |

Tabelle 4

| Lack Nr.: | 1 | 2 | 3 (Vgl) | 4 (Vgl) | 5 | 6 | 7 (Vgl) | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Trocknung | | | | | | | | |
| Staubfreiheit[2] nach: | 115′ | 205′ | 170′ | 170′ | 115′ | 170′ | 170′ | 205′ |
| Klebfreiheit[3] nach: | >420′ | >420′ | 420′ | 325′ | >420 | 325′ | 325′ | >420′ |
| Drying recorder[4] | | | | | | | | |
| 1. Phase | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 2. Phase | 65′ | 85′ | 145′ | 50′ | 130′ | 90′ | 110′ | 155′ |
| 3. Phase | 205′ | 220′ | 205′ | 215′ | 200′ | 205′ | 150′ | 300′ |

Erläuterungen zu Tabelle 3 und Tabelle 4:

1) Pendelhärte nach König in s

2) Staubfreiheit: Ca. 15 Minuten nach dem Aufspritzen des Lackes wird die Tafel an einer Ecke mit einer kleinen Probe Seesand (3 - 4 g) bestreut. Die Tafel wird dann aus einer Höhe von 30 cm mit der Kante aufgestoßen (freier Fall). Staubfreiheit ist erreicht, wenn keine Sandanhaftung vorliegt. Die Prüfung wird nach jeweils 15 Minuten wiederholt, kurz vor Erreichen der Staubfreiheit wird das Wiederholungsintervall auf 5 Minuten verkürzt.

3) Klebfreiheit:
Ca. 20 Minuten nach Erreichen der Staubfreiheit wird die lackierte Tafel mit einem ca. $3cm^2$ Blättchen Papier belegt. Auf dieses Papier wird eine kleine Platte aus Hartkunstoff gelegt, auf das dann ein Gewicht von 100g aufgelegt wird. Nach genau 1 Minute wird wie beim Test auf Staubfreiheit geprüft, ob das Papier noch anhaftet. Zeitintervall wie bei der Prüfung auf Staubfreiheit.

4) Drying recorder:
Die Prüfung erfolgt nach der folgenden Vorschrift. Sie wurde im Vergleich zu der des Trocknungs-Rekorders Modell 504 der Firma Erichsen leicht abgewandelt.
Vor der Lackierung der Stahlbleche mit dem Basislack werden 25 mm breite und 30 cm lange Glasstreifen in Längsrichtung auf die jeweilige Prüftafel geklebt. Die Prüftafeln mitsamt Glasstreifen werden dann mit dem Basislack und nach einer Ablüftzeit von 30 Minuten mit dem Klarlack beschichtet. Die Glasstreifen werden entfernt und in einer speziellen Prüfvorrich-

tung (Drying recorder) eingespannt. Mit Hilfe des Drying recorders wird nun eine Nadel mit einem Durchmesser von 1 mm innerhalb von 6 Stunden über den Lack gezogen. Dabei erscheinen, bedingt durch die Trocknung des Lackes, drei unterschiedliche Kratzspuren, Phasen genannt. In der ersten Phase dringt die Nadel bis zum Glas durch, der Lack fließt noch zusammen. In der zweiten Phase ist eine deutliche Kratzspur zu erkennen, der Lack fließt nicht mehr zusammen. In der dritten Phase dringt die Nadel nur sehr leicht in die Lackoberfläche ein und hinterläßt nur eine kaum sichtbare Spur. Als Phasenwechsel wird die Mitte des Übergangs zwischen zwei eindeutig definierbaren Phasen angegeben.

Die Abprüfungen erfolgten jeweils bei einer Umgebungstemperatur von 26 - 28°C.

Patentansprüche

1. Überzugsmittel auf der Basis Hydroxylgruppen enthaltender Polykondensations- und Polyadditionsprodukte, enthaltend

A) eine hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) als Bindemittel,
B) mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzer,
C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
D) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe,

bei dem die Mengen der Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen enthalten sind, daß das Verhältnis der Anzahl der freien OH-Gruppen der Komponente (A) zur Anzahl der Isocyanatgruppen der Komponente (B) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß

I.) die Komponente (A) besteht aus

A1) 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder eines Alkydharzes (A1) mit einer OH-Zahl von 0 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 200 mg KOH/g,

A2) 95 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylats (A2) mit einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 50 mg KOH/g,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

II.) die Komponente (A) erhältlich ist aus

1.) mindestens einem Polyester und/oder einem Alkydharz (A1), der bzw, das erhältlich ist durch Umsetzung von

a) Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähigen Derivaten und ggf. Monocarbonsäuren, wobei 5 bis 100 Mol-% dieser Carbonsäurekomponente cycloaliphatische Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähige Derivate sind,

b) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen,

c) ggf. weiteren modifizierenden Komponenten und

d) ggf. einer mit dem Reaktionsprodukt aus a), b) und ggf. c) reaktionsfähigen Komponente,

2.) mindestens einem Polyacrylat (A2), das zumindest teilweise in Gegenwart der Komponente (A1) hergestellt worden ist und

3.) ggf. mindestens einem weiteren Polyadditions- und/oder einem weiteren Polykondensationsharz.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) besteht aus

A1) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder Alkydharzes (A1) und

A2) 60 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polyacrylats (A2).

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) zur Herstellung des Polyesters bzw. Alkydharzes (A1) 30 bis 100 Mol-% cycloaliphatische Polcarbonsäuren oder deren veresterungsfähige Derivate eingesetzt worden sind.

4. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloaliphatische Polycarbonsäure (Komponente a)) zur Herstellung der Komponente (A1) Cyclohexandicarbonsäure und/oder Tetrahydrophthalsäure und/oder Hexahydrophthalsäure und/oder deren alkylsubstitutierte Derivate eingesetzt worden sind.

5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloaliphatische Polycarbonsäure (Komponente a)) zur Herstellung der Komponente (A1) Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und Isononansäure eingesetzt worden sind.

6. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Komponente (A2) der Vinylester von in α-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen eingesetzt worden ist.

7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A1) Polyester und/oder Alkydharze mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g und/oder als Komponente (A2) Polyacrylate mit einer OH-Zahl von 50 bis 180 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 20 mg KOH/g eingesetzt worden sind.

8. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A2) in Gegenwart des Polyesters (A1) hergestellt worden sind.

9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester und/oder das Alkydharz (A1) und/oder das Polyadditionsharz (A2) tertiäre Aminogruppen enthalten.

10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester und/oder das Alkydharz (A1) eine Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g und/oder das Polyacrylat (A2) eine Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g aufweisen.

11. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) eine OH-Zahl von 30 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g aufweist.

12. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) eine OH-Zahl von 50 bis 150 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 20mg KOH/g aufweist.

13. Überzugsmittel nach einem dere Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine OH-Zahl von 80 bis 120 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 20 mg KOH/g aufweist, wobei die Komponente (A1) eine Säurezahl von 0 bis 20 mg KOH/g und die Komponente (A2) eine Säurezahl von 0 bis 20 mg KOH/g aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem

A) eine hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) als Bindemittel,
B) mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzer,
C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
D) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe

gemischt und ggf. dispergiert werden, wobei die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen verwendet werden, daß das Verhältnis der Anzahl der freien OH-Gruppen der Komponente (A) zur Anzahl der Isocyanatgruppen der Komponente (B) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß

I.) eine Komponente (A) eingesetzt wird, die aus
A1) 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder Alkydharzes (A1) mit einer OH-Zahl von 0 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 200 mg KOH/g und
A2) 95 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylat (A2) mit einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 50 mg KOH/g

besteht, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

II.) die Komponente (A) hergestellt wird, indem
1.) mindestens ein Polyester und/oder Alkydharz (A1) durch Umsetzung von
a) Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähigen Derivaten und ggf. Monocarbonsäuren, wobei 5 bis 100 Mol-%

II.) die Komponente (A) erhältlich ist aus

1.) mindestens einem Polyester und/oder einem Alkydharz (A1), der bzw, das erhältlich ist durch Umsetzung von

a) Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähigen Derivaten und ggf. Monocarbonsäuren, wobei 5 bis 100 Mol-% dieser Carbonsäurekomponente cycloaliphatische Polycarbonsäuren und/oder deren veresterungsfähige Derivate sind,

b) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen,

c) ggf. weiteren modifizierenden Komponenten und

d) ggf. einer mit dem Reaktionsprodukt aus a), b) und ggf. c) reaktionsfähigen Komponente,

2.) mindestens einem Polyacrylat (A2), das zumindest teilweise in Gegenwart der Komponente (A1) unter Verwendung von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, mindestens eines Vinylesters von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am α-C-Atom verzweigt sind, hergestellt worden ist und

3.) ggf. mindestens einem weiteren Polyadditions- und/oder einem weiteren Polykondensationsharz.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) besteht aus

A1) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder Alkydharzes (A1) und
A2) 60 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polyacrylats (A2).

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) zur Herstellung des Polyesters bzw. Alkydharzes (A1) 30 bis 100 Mol-% cycloaliphatische Polcarbonsäuren oder deren veresterungsfähige Derivate eingesetzt worden sind.

4. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloaliphatische Polycarbonsäure (Komponente a)) zur Herstellung der Komponente (A1) Cyclohexandicarbonsäure und/oder Tetrahydrophthalsäure und/oder Hexahydrophthalsäure und/oder deren alkylsubstitutierte Derivate eingesetzt worden sind.

5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als cycloaliphatische Polycarbonsäure (Komponente a)) zur Herstellung der Komponente (A1) Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und Isononansäure eingesetzt worden sind.

6. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Komponente (A2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, mindestens eines Vinylesters von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am $\alpha$-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt worden sind.

7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A1) Polyester und/oder Alkydharze mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g und/oder als Komponente (A2) Polyacrylate mit einer OH-Zahl von 50 bis 180 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 20 mg KOH/g eingesetzt worden sind.

8. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A2) in Gegenwart des Polyesters (A1) hergestellt worden sind.

9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester und/oder das Alkydharz (A1) und/oder das Polyadditionsharz (A2) tertiäre Aminogruppen enthalten.

10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester und/oder das Alkydharz (A1) eine Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g und/oder das Polyacrylat (A2) eine Aminzahl von 5 bis 20 mg KOH/g aufweisen.

11. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) eine OH-Zahl von 30 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g aufweist.

12. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) eine OH-Zahl von 50 bis 150 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 20mg KOH/g aufweist.

13. Überzugsmittel nach einem dere Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A)

eine OH-Zahl von 80 bis 120 mg KOH/g und eine Säurezahl von 5 bis 20 mg KOH/g aufweist, wobei die Komponente (A1) eine Säurezahl von 0 bis 20 mg KOH/g und die Komponente (A2) eine Säurezahl von 0 bis 20 mg KOH/g aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem

A) eine hydroxylgruppenhaltige Komponente (A) als Bindemittel,
B) mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzer,
C) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
D) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe

gemischt und ggf. dispergiert werden, wobei die Komponenten (A) und (B) in solchen Mengen verwendet werden, daß das Verhältnis der Anzahl der freien OH-Gruppen der Komponente (A) zur Anzahl der Isocyanatgruppen der Komponente (B) im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt und bei dem

I.) eine Komponente (A) eingesetzt wird, die aus

A1) 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyesters und/oder Alkydharzes (A1) mit einer OH-Zahl von 0 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 200 mg KOH/g und

A2) 95 bis 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylat (A2) mit einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 50 mg KOH/g

besteht, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) und (A2) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/01379

SA 49892

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/08/91
The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| EP-A2- 0036975 | 07/10/81 | AU-B- | 544967 | 27/06/85 |
| | | AU-D- | 6829581 | 24/09/81 |
| | | CA-A- | 1165645 | 17/04/84 |
| | | DE-A- | 3010719 | 24/09/81 |
| | | JP-A- | 56145958 | 13/11/81 |
| | | JP-B- | 60011988 | 29/03/85 |
| | | US-A- | 4382114 | 03/05/83 |
| DE-A1- 3213160 | 13/10/83 | NONE | | |
| DE-A1- 3322830 | 03/01/85 | AU-B- | 569894 | 25/02/88 |
| | | AU-D- | 2985884 | 03/01/85 |
| | | DE-A- | 3467369 | 17/12/87 |
| | | EP-A-B- | 0129813 | 02/01/85 |
| | | JP-A- | 60013860 | 24/01/85 |
| | | US-A- | 4578426 | 25/03/86 |
| EP-A1- 0123253 | 31/10/84 | DE-A- | 3314777 | 25/10/84 |
| DE-A- 2231475 | 11/01/73 | AU-D- | 4396272 | 03/01/74 |
| | | BE-A- | 785473 | 27/12/72 |
| | | CA-A- | 987808 | 20/04/76 |
| | | FR-A-B- | 2143797 | 09/02/73 |
| | | GB-A- | 1403542 | 28/08/75 |
| | | NL-A- | 7208958 | 02/01/73 |
| | | US-A- | 3753935 | 21/08/73 |
| | | US-A- | 3844993 | 29/10/74 |
| DE-B2- 2249431 | 30/05/73 | AT-A-B- | 309627 | 15/07/73 |
| | | CH-A- | 601372 | 14/07/78 |
| | | FR-A-B- | 2161056 | 06/07/73 |
| | | GB-A- | 1404850 | 03/09/75 |

For more details about this annex: see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

EPO FORM P0479

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01379

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[5]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klasssifikation und der IPC

Int.Cl.5 C 09 D 133/08, 167/02, 175/06

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|---|---|
| Int.Cl.5 | C 09 D |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12] | Betr. Anspruch Nr.[13] |
|---|---|---|
| X | EP, A2, 0036975 (BAYER AG) 7 Oktober 1981, Siehe Seite 5, 6 zusammenfassung, Anspruch 1 | 1-8,11-16 |
| X | DE, A1, 3213160 (HERBERTS GMBH) 13 Oktober 1983, Siehe Dokument insgesamt | 1-14, 16 |
| X | DE, A1, 3322830 (BASF AG) 3 Januar 1985, Siehe Seite 28-29 Zusammenfassung, Ansprüche 1, 16-22 | 1-8 11-14, 6 |

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 17. Oktober 1991 | 29. 10. 91 |
| **Internationale Recherchenbehörde** | **Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten** |
| Europäisches Patentamt | MORTENSEN |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art * | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | EP, A1, 0123253 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 31 Oktober 1984, siehe Zusammenfassung, Anspruch 1 | 1-16 |
| A | DE, A, 2231475 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 11 Januar 1973, Siehe die Ansprüche | 1-16 |
| A | DE, B2, 2249431 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 30 Mai 1973, Siehe die Ansprüche | 1-16 |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 91/01379

SA 49892

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/08/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| EP-A2- 0036975 | 07/10/81 | AU-B- | 544967 | 27/06/85 |
| | | AU-D- | 6829581 | 24/09/81 |
| | | CA-A- | 1165645 | 17/04/84 |
| | | DE-A- | 3010719 | 24/09/81 |
| | | JP-A- | 56145958 | 13/11/81 |
| | | JP-B- | 60011988 | 29/03/85 |
| | | US-A- | 4382114 | 03/05/83 |
| DE-A1- 3213160 | 13/10/83 | KEINE | | |
| DE-A1- 3322830 | 03/01/85 | AU-B- | 569894 | 25/02/88 |
| | | AU-D- | 2985884 | 03/01/85 |
| | | DE-A- | 3467369 | 17/12/87 |
| | | EP-A-B- | 0129813 | 02/01/85 |
| | | JP-A- | 60013860 | 24/01/85 |
| | | US-A- | 4578426 | 25/03/86 |
| EP-A1- 0123253 | 31/10/84 | DE-A- | 3314777 | 25/10/84 |
| DE-A- 2231475 | 11/01/73 | AU-D- | 4396272 | 03/01/74 |
| | | BE-A- | 785473 | 27/12/72 |
| | | CA-A- | 987808 | 20/04/76 |
| | | FR-A-B- | 2143797 | 09/02/73 |
| | | GB-A- | 1403542 | 28/08/75 |
| | | NL-A- | 7208958 | 02/01/73 |
| | | US-A- | 3753935 | 21/08/73 |
| | | US-A- | 3844993 | 29/10/74 |
| DE-B2- 2249431 | 30/05/73 | AT-A-B- | 309627 | 15/07/73 |
| | | CH-A- | 601372 | 14/07/78 |
| | | FR-A-B- | 2161056 | 06/07/73 |
| | | GB-A- | 1404850 | 03/09/75 |